

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010250717    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 95-151972/199520

XRAM Acc No: C95-070292

XRPX Acc No: N95-119421

**Tungsten@ sputtering target for forming highly integrated tungsten@ film**

**- having specified relative density and average particle size**

Patent Assignee: JAPAN ENERGY CORP (NIHA )

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7076771	A	19950320	JP 93246031	A	19930908	C23C-014/34	199520 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93246031 A 19930908

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7076771	A		4			

Abstract (Basic): JP 7076771 A

Tungsten-sputtering target has relative density of at least 99.5%,  
and average particle size of over 10-200 microns.

USE - Used for forming high-integrated, and fine width  
tungsten-film.

Dwg.0/0

Title Terms: TUNGSTEN; SPUTTER; TARGET; FORMING; HIGH; INTEGRATE; TUNGSTEN;  
FILM; SPECIFIED; RELATIVE; DENSITY; AVERAGE; PARTICLE; SIZE

Derwent Class: L03; M13; U11; V05

International Patent Class (Main): C23C-014/34

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04784171

TUNGSTEN SPUTTERING TARGET

PUB. NO.: 07-076771 [JP 7076771 A]

PUBLISHED: March 20, 1995 (19950320)

INVENTOR(s): ANAMI JUNICHI

KANANO OSAMU

APPLICANT(s): JAPAN ENERGY CORP [330259] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-246031 [JP 93246031]

FILED: September 08, 1993 (19930908)

INTL CLASS: [6] C23C-014/34

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD:R031 (METALS -- Powder Metallurgy)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a tungsten target having high purity as well as high density.

CONSTITUTION: A tungsten powder sintered compact is heated to  $\geq 2000$  deg.C in a hydrogen atmosphere and is thereafter subjected to hot rolling, by which a tungsten sputtering ring having  $\geq 99.5\%$  relative density and  $>10$  to  $200\mu\text{m}$  average grain size can be obtained. By using the tungsten powder subjected to high purification treatment, the target containing  $\leq 20\text{ppm}$  O,  $\leq 30\text{ppm}$  C, total  $\leq 10\text{ppm}$  other impurities and respectively  $\leq 0.1\text{ppb}$  U and Th can be obtained. It contributes to the improvement of reliability by the reduction of particles and the reduction of soft errors and to the improvement of film specific resistance.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-76771

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 14/34

識別記号

庁内整理番号

A 8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-246031

(22)出願日 平成5年(1993)9月8日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 阿南 純一

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式

会社日鉱共石炭原工場内

(72)発明者 叶野 治

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式

会社日鉱共石炭原工場内

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 タングステンスパッタリングターゲット

(57)【要約】

【目的】 高密度、更には高密度・高純度タングステンターゲットの開発。

【構成】 タングステン粉末焼結体を水素雰囲気中で2000℃以上に加熱し、その後熱間圧延することにより相対密度99.5%以上でありそして平均粒径が10μmを超え200μm以下であるタングステンスパッタリングターゲットが得られる。高純度化処理したタングステン粉末を使用することにより0:20ppm以下、C:30ppm以下、他の不純物の合計:10ppm以下、U及びTh:各0.1ppb以下のターゲットを得ることができる。パーティクル低下及びソフトエラー低減による信頼性向上、膜比抵抗の改善に寄与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対密度が99.5%以上であり、平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット。

【請求項2】 炭素量30ppm以下、酸素量20ppm以下及び他の不純物の合計が10ppm以下であることを特徴とする請求項1のタングステンスパッタリングターゲット。

【請求項3】 U及びThが各々0.1ppb以下であることを特徴とする請求項1又は2のタングステンスパッタリングターゲット。

【請求項4】 タングステン粉末の焼結体を酸素雰囲気中で $2000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、その後熱間圧延することを特徴とする、相対密度99.5%以上でありそして平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下であるタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項5】 ターゲットが、炭素量30ppm以下、酸素量20ppm以下及び他の不純物の合計が10ppm以下であることを特徴とする請求項4のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項6】 ターゲットに含まれるU及びThが各々0.1ppb以下であることを特徴とする請求項4又は5のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タングステンスパッタリングターゲット及びその製造方法に関するものであり、特に高密度、更には高密度・高純度タングステンスパッタリングターゲット及びその製造方法に関するものである。本発明のターゲットにより生成されたタングステン膜は、パーティクル低下による信頼性向上、ソフトエラー低減による信頼性向上、膜特性改善による高性能化等の利点があり、より一層高集積化した微細幅のタングステン膜として有効である。

## 【0002】

【従来の技術】スパッタリングターゲットは、スパッタリングにより各種の半導体デバイスの電極、ゲート、配線、素子、絶縁膜、保護膜等を基板上に形成するためのスパッタリング源となる、通常は円盤状の板である。加速された粒子がターゲット表面に衝突するとき運動量の交換によりターゲットを構成する原子が空間に放出されて対向する基板上に堆積する。近時、タングステン製の電極、配線等が使用されることが多いが、タングステン製の電極、配線等のタングステン膜はタングステンターゲットを用いたスパッタリング法により好適に形成される。

【0003】ターゲットのスパッタリングにおいて重要な問題の一つは、パーティクルが発生してスパッタ膜を汚染し、その膜特性が低下することである。この「パー

ティクル」とは、スパッタリングによる薄膜形成時に装置内を飛散する粒子がクラスター化して基板上に堆積したものを云うのであるが、このクラスター化粒子は直径が数 $\mu\text{m}$ 程度にまで大きくなるものが多いので、これが基板上に堆積すると、例えばLSIの場合は配線の短絡或いは逆に断線を引き起こす等の問題を生じ、不良率増大の原因となる。これらのパーティクルはターゲットから放出される粒子に起因する。

【0004】スパッタリング法の場合特にターゲット材料の性状が素子の電極、配線等の特性を決定づける重要な要因となる。タングステンターゲットに関しては、その密度、結晶粒等と関連してこれまで幾つかの提唱がなされている。例えば、特開平5-93267号は、C:50ppm以下、O:30ppm以下、密度:97%以上、結晶粒がほぼ一定方向につぶれたことを特徴とするタングステンターゲットを提唱している。特開平3-150356号は、密度99%以上で平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のタングステンターゲットを提唱している。特開平4-160104号は、HIPにより密度98%以上のタングステンターゲットを製造する方法を記載している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】半導体デバイスの近時の急速な高精細化及び高集積化によりまた信頼性の一層の向上への要求により、タングステン配線、電極等のタングステン膜に関して、パーティクル低下による信頼性向上、ソフトエラー低減による信頼性向上、比抵抗の低減化による高性能化等の問題が改めて認識されるようになっていく。上に挙げたようなタングステンターゲットでは、こうした要求を十分に満足させることはできない。

【0006】本発明の課題は、膜の生成に際して、パーティクルの低下、ソフトエラーの低減及び比抵抗の低減という要求の少なくとも一つ、好ましくはこれら要求を同時に満足するタングステンターゲットを開発することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究の結果、パーティクルを従来より一層低下させるためには、密度規定を従来より一層厳密に規定して99.5%以上の密度を実現することが必要であることが判明した。ソフトエラーの低減及び比抵抗の低減という要求を満足させるためには、U、Th等放射性元素並びに炭素及び酸素その他の不純物の含有量を低減することが必要である。本発明者は、タングステン粉末の焼結体を酸素雰囲気中で $2000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱して圧延することにより相対密度99.5%以上の高密度化を実現しうることを見出した。高純度化処理を行ったタングステン粉末を用いて酸素雰囲気中で $2000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱して圧延することにより高密度・高純度タングステンターゲットを得ること

ができた。高温処理により結晶粒の成長が起こるが、実質上支障はないことを確認した。

【0008】この知見に基づいて、本発明は、(1) 相対密度が99.5%以上であり、平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット、(2) 炭素量30ppm以下、酸素量20ppm以下及び他の不純物の合計が10ppm以下であることを特徴とする上記1のタングステンスパッタリングターゲット、更には(3) U及びThが各々0.1ppb以下であることを特徴とする上記1又は2のタングステンスパッタリングターゲットを提供する。本発明はまた、(4) タングステン粉末の焼結体を水素雰囲気中で $2000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、その後熱間圧延することを特徴とする、相対密度99.5%以上でありそして平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下であるタングステンスパッタリングターゲットの製造方法、(5) ターゲットが、炭素量30ppm以下、酸素量20ppm以下及び他の不純物の合計が10ppm以下であることを特徴とする上記4のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法、更には(6) ターゲットに含まれるU及びThが各々0.1ppb以下であることを特徴とする上記4又は5のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法をも提供するものである。

#### 【0009】

【作用】VLSIへの成膜用タングステターゲットとしては、高密度であることそして更には高純度であることが重要である。相対密度を99.5%以上とすることにより内部気孔の低減によりパーティクルを一層減少させることができる。炭素量30ppm以下、酸素量20ppm以下そして他の不純物の合計が10ppm以下と従来より更に厳しい限定を加えることは、膜の比抵抗低減に寄与する。U及びThが各々0.1ppb以下とすることにより、ソフトエラーによる信頼性を極限まで低下させることができる。高密度化を実現するために、高温での熱間圧延が必要となるが、高純度材であるため不可避免的に高温処理に伴い粒成長が起こり、平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下の範囲となる。水素処理の温度は可能な限り高い方が密度上昇、酸素低減、炭素低減のいずれにも有効であり、特に酸素低減に有効である。安定的に酸素を20ppm以下とするためには、水素での熱処理温度を $2000^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが必要である。

#### 【0010】

【実施例】高純度タングステン粉末を製造するには、原料タングステン化合物或いは原料タングステン金属をまずメタタングステン酸アンモニウム(AMT)のような水溶液の形とし、該水溶液を種々の方法で精製した後、パラタングステン酸アンモニウム(APT)のような精製結晶を水溶液から晶出させ、該精製タングステン化合物結晶を水素還元してタングステン粉末を得るのが

一般的方法である。従来から提案されている幾つかの高純度タングステン製造法として、例えば、特公平2-27286号、特公平2-27287号或いは特開平1-172226号は、AMT(メタタングステン酸アンモニウム)を原料として、強酸性領域で晶出させた結晶性の良い水溶性タングステン化合物を経由することによって高純度APT(パラタングステン酸アンモニウム)を製造する方法を開示している。また、特開昭61-295338号、特開昭61-295339号或いは特開昭61-295340号には、タングステン粉末を原料とし過酸化水素水を使用して得た水溶液を強酸性陽イオン交換樹脂と接触させ、その後液の濃縮固形物を水素還元する方法を開示している。

【0011】本件出願人は先に、更に高純度のタングステン粉末を製造する方法として、特願平4-227779号において、(イ)メタタングステン酸アンモニウムを水に溶解して含タングステン水溶液を生成し、(ロ)該含タングステン水溶液をリン酸型又はアミドキシム型キレート樹脂と接触させて精製パラタングステン酸アンモニウム結晶析出母液を生成し、そして(ハ)該精製パラタングステン酸アンモニウム結晶析出母液のpHを調整後加熱することによりパラタングステン酸アンモニウム結晶を析出させることを特徴とする高純度パラタングステン酸アンモニウム結晶の製造方法を提唱した。この提唱方法においては、前記含タングステン水溶液と前記キレート樹脂を接触させるに先立ち、含タングステン水溶液のpHを5.0~7.0に調整することが好ましい。前記精製パラタングステン酸アンモニウム結晶析出は母液にアンモニア水を添加してpHを6.0~8.0の範囲に調整し、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱することが好ましい。この方法は、従来はAMT水溶液から一旦タングステン酸等の水溶性の化合物結晶を晶出させる方法等によって精製した後、APTの精製結晶(高純度タングステン原料)を得る方法を探っていたのに対し、AMT水溶液を、リン酸型キレート樹脂或いはアミドキシム型キレート樹脂を充填したカラムに通液し、液中のU、Th等の放射性元素及びFe等の遷移元素を吸着除去して調製した精製AMT水溶液から高純度のAPT結晶を得るものである。リン酸型キレート樹脂或いはアミドキシム型キレート樹脂は、AMT液中のU、Th等の放射性元素及びFe等の遷移元素と錯体を形成してそれらを効率的に吸着除去する。

【0012】APT結晶を洗浄、乾燥、ばい焼した後無水のタングステン酸とし、その後、水素還元することにより高純度タングステン粉末を得ることができる。

【0013】本発明では、こうした従来からの提唱方法を総称して高純度化処理と定義し、不純物(酸素、炭素を除く)の合計が10ppm以下そしてU及びThが各々0.1ppb以下とすることができるものあれば、任意の従来からの精製方法を使用することができるし、こ

の要件を満たす市販のタングステン粉末を使用することができる。

【0014】高純度タングステン粉末は、CIPと続いてのHIP処理により、或いはホットプレスすることにより焼結され、タングステンブリケット（密度：95～98%）とされる。その後、タングステンブリケットは水素熱処理・圧延される。水素処理の温度は可能な限り高い方が密度上昇、酸素低減、炭素低減のいずれにも有効であり、特に酸素低減に有効である。安定的に酸素を20ppm以下とし、かつ健全な材料を得るためには水素雰囲気での加熱を2000℃以上として圧延することが必要である。高温処理が必要となるが、高純度材であるため不可避免的に高温処理に伴い粒成長が起こり、平均粒径が10μmを超え200μm以下の範囲となる。

【0015】こうして、次の特性を有するタングステンターゲットが得られる：

- (1) 密度：99.5%
- (2) O：20ppm以下
- (3) C：30ppm以下
- (4) 他の不純物の合計：10ppm以下
- (5) U及びTh：各0.1ppb以下
- (6) 平均粒径：10～200μm

【0016】（実施例）原料AMT粉（U：0.1ppb、Th：0.5ppb、Fe：0.2ppm）を純水で溶解し、濃度を500g-AMT/lに調製した。このAMT溶液をNH<sub>4</sub>OH aq.（ELグレード）を用いてpH=6.0に調整し、ポンプを用いてLV（線速度）値0.2m/時間で室温（21℃）にて吸着カラムに連続通液した。通液後の精製AMT液に、NH<sub>4</sub>OH aq.（ELグレード）を必要量加え、80℃に一晩保温し、APT結晶を晶出させた。晶出したAPT結晶をろ過しそして純水で洗浄した後、乾燥、ばい焼（大気雰囲気、300℃～5時間）及び還元（水素雰囲気での2段還元、565℃～80分+1050℃～3時間）を行った。

【0017】高純度タングステン粉末をホットプレスすることにより焼結し、密度97%のブリケットとした。その後、2000℃で水素熱処理し、圧延した。製造されたタングステンターゲットの、ターゲットとしての特性、および得られた膜の特性は以下の表1及び2に示した通りであった。

【0018】

【表1】

O	C	O、C以外の不純物濃度の合計	U	Th
5ppm	6ppm	3ppm	0.01ppb	0.01ppb

【0019】

【表2】

膜比抵抗	パーティクル発生 (6インチウエハー)	ソフトエラー
8.7μΩ・cm	0.5μm以上 0ケ 0.3～0.5μm 5ケ	10 <sup>5</sup> 年での 確率 <1回

【0020】（比較例1）実施例と同様の原料粉を用いてターゲットを製造したが、水素熱処理温度を1600℃とした。その結果、O：25ppm、C：10ppm、密度：99.1%、膜抵抗：8.9μΩ・cm、パーティクル発生数：0.5μm以上のものが3ケそして0.3～0.5μm範囲のものが15ケとなった。水素熱処理温度を2000℃以上と高くする必要性がわかる。

【0021】（比較例2）原料精製工程が不十分であっ

た、U：1ppb、Th：1ppbの原料を用いて実施例と同様にタングステンターゲットを製造した。その結果、生成膜のソフトエラー確率は500時間で1回となり、信頼性が大幅に低下した。

【0022】

【発明の効果】パーティクル低下による信頼性向上、ソフトエラー低減による信頼性向上、膜特性改善による高性能化により一層高集積化した微細幅のタングステン膜の生成を可能ならしめる。